

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-284657

(43)Date of publication of application : 31.10.1995

(51)Int.Cl.

B01J 20/08
C02F 1/28

(21)Application number : 05-093547

(71)Applicant : JOSEPH CROSFIELD & SONS LTD

(22)Date of filing : 29.03.1993

(72)Inventor : COCKETT KEITH R
CONCANNON MARTIN
HUNTER ROBERT M
LOVELL ANTHONY L
NOCK ANTHONY
WEBB MAURICE
WHALLEY RODERICK T

(30)Priority

Priority number : 92 9206841 Priority date : 28.03.1992 Priority country : GB

(54) SORBING AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove undesirable materials efficiently from a contaminated liquid medium by using a sorbing agent comprising a hydrotalcite-like material not partially dried, containing a free liquid more than a certain rate, or having a state containing mixtures of reaction components.

CONSTITUTION: This sorbing agent contains one of states (a)-(c), and (a) 1 is a hydrotalcite-like material having free liquid more than 10% material, (a) is present in an amount ≤ 0.035 w/v%, on a dry weight basis, of the volume of a liquid medium to be treated, or (a) 2 is a material providing a grain size of the hydrotalcite-like material of ≤ 130 μm ; as measured in the $\langle 001 \rangle$ direction by X-ray diffraction of the dried material, and (b) the sorbing agent contains a hydrotalcite-like material resulting from the preparation of the hydrotalcite-like material in a liquid reaction medium and (c) the sorbing agent comprises a reaction mixture capable of forming the hydrotalcite-like material, in-situ, in the contaminated liquid medium.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.01.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 8 4 6 5 7

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 10 月 31 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 20/08	C			
C 0 2 F 1/28	Z A B A			

審査請求 未請求 請求項の数 4 3

F D

(全 2 3 頁)

(21) 出願番号 特願平 5-93547

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 3 月 29 日

(31) 優先権主張番号 9206841.0

(32) 優先日 1992 年 3 月 28 日

(33) 優先権主張国 イギリス (GB)

(71) 出願人 591007000

ジョセフ・クロスフィールド・アンド・サ
ンズ・リミテッド

JOSEPH CROSFIELD &
SONS LIMITED

イギリス国、ダブリュエイ 5・1 エイビー、
ウォーリントン、バンク・クエイ (番地
なし)

(74) 代理人 弁理士 山崎 行造 (外 2 名)

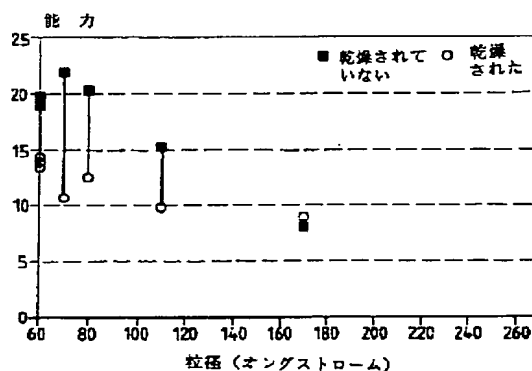
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸収剤

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 吸収剤を用いて汚染された液状媒体から望ましくない物質を除去する。

【構成】 吸収剤として (a), (b), (c) の少なくとも 1 つを含み (a) が、10% 以上の自由液体を保有する、液状反応媒体におけるナノメートルサイズ様物質の製造から得られるナノメートルサイズ様物質であって (a) 1 吸収剤が乾燥重量ベースで、処理される液状媒体の容量の 0.035 w/v % 以下の量で存在するか又は (a) 2 乾燥された物質を x 線回析により < 0 0 1 > 方向において測定するとき 130 オングストローム以下のナノメートルサイズ様物質の粒度を与えるような物質であり、(b) が、液状反応媒体におけるナノメートルサイズ様物質の製造から得られるナノメートルサイズ様物質を含み、(c) が汚染された液状媒体においてその場で (in-situ) ナノメートルサイズ様物質を生成することができる反応混合物より成る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 処理される液状媒体に、少なくとも部分的に乾燥されていない吸収剤（a）、新たに製造された吸収剤（b）及びその場で作られた（in-situ）吸収剤（c）の少なくとも1つの吸収剤を添加することを含み、吸収剤（a）が、ハイドロタルサイト様物質において、自由液体を含むハイドロタルサイト様物質の重量に基づいて、10%以上の自由液体を保有させる、液状反応媒体におけるハイドロタルサイト様物質の製造から得られるハイドロタルサイト様物質を含み、（a）₁ 吸収剤が乾燥重量ベースで、処理される液状媒体の容量の0.035w/v%以下の量で存在するか又は（a）₂ ハイドロタルサイト様物質の製造が、その後に乾燥された物質におけるx線回析により<001>方向において測定されたときに130 オングストローム以下のハイドロタルサイト様物質の粒度を与えるような製造であり、吸収剤（b）が、液状反応媒体におけるハイドロタルサイト様物質の製造から得られるハイドロタルサイト様物質を含み、反応媒体を実質的に除去することなく反応媒体に存在し、吸収剤（c）が処理される液状媒体においてその場で（in-situ）ハイドロタルサイト様物質を生成することができる反応混合物を含む、液状媒体からその中に存在する物質を除去するための液状媒体を処理する方法。

【請求項2】 吸収剤（a）が、約15%以上の自由液体を含有する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 自由液体が水性媒体である、請求項1又は請求項2に記載の方法。

【請求項4】 吸収剤（a）が乾燥重量ベースで0.015w/v%以下の量存在する、請求項1乃至3のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項5】 処理される液状媒体が水性媒体である、請求項1乃至4のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項6】 吸収剤が、水性媒体におけるハイドロタルサイト様物質のスラリーを含む、請求項1乃至5のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項7】 処理される液状反応媒体又は液状媒体に、液状媒体においてその場でハイドロタルサイト様物質を各々生成できる反応成分を添加する工程を含み、反応生成物が溶媒中の溶液にそれぞれ存在する、請求項1に記載の方法。

【請求項8】 溶媒が水である、請求項7に記載の方法。

【請求項9】 反応成分の溶液を、処理される液状媒体に添加する前に混合する、請求項7又は請求項8に記載の方法。

【請求項10】 （i）互いに接合され1つの導管を形成するそれぞれの導管を通し、その後に、前記の1つの導管を通して、各々の反応成分の溶液を処理される液状媒体に導くことにより混合を行う、請求項9に記載の方

法。

【請求項11】 2つ以上の反応成分の水性溶液を互いに別々に、処理される液状反応媒体又は液状媒体に添加する、請求項8に記載の方法。

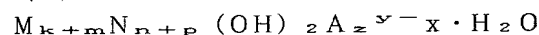
【請求項12】 各反応成分溶液中の各反応成分の濃度が、それらが混合される場合に、全スラリーの重量に基づいて1乃至20%のハイドロタルサイト様物質の固体含量を有するスラリーを生成するような濃度である、請求項8乃至11のいずれか1請求項に記載の方法。

10 【請求項13】 処理される液状反応媒体又は液状媒体に、液状媒体において、その場においてハイドロタルサイト様物質を生成できる、少なくとも1つは固体形態である反応成分を添加する工程を含む、請求項1に記載の方法。

20 【請求項14】 少なくとも部分的に乾燥されていない吸収剤（a）のハイドロタルサイト様物質、新たに製造された吸収剤（b）のハイドロタル石様物質又は反応混合物によりその場で（in-situ）生成された吸収剤（c）のハイドロタルサイト様物質が、その後に乾燥された物質におけるx線回析により<001>方向において測定したときに110 オングストローム以下の粒度を有する、請求項1乃至13のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項15】 粒度が40乃至100 オングストロームである、請求項14に記載の方法。

【請求項16】 ハイドロタルサイト様物質が、式（I）：

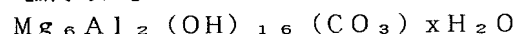


30 （式中、Mは1+又は2+の陽イオン又はその組み合わせ、Nは、3+又は4+の陽イオン又はその組み合わせ、kは1+陽イオンの個々のモル分率の合計、mは2+陽イオンの個々のモル分率の合計、nは3+陽イオンの個々のモル分率の合計、pは4+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、kとmのどちらかがそして両方ではなくて0であり得て、nとpのどちらかがそして両方ではなくて0であり得て、k+m+n+p=1であり、A_{z-y-x}が電荷y-、モル分率zの陰イオンであるか又は類似の又は、異なるy-の陰イオンの組み合わせであり、k+2m+3n+4p-2-z y=0であり、xは1乃至100である）を有する、請求項1乃至15のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項17】 ハイドロタルサイト様物質がマグネシウムとアルミニウムを含み、液状媒体のpHが少なくとも9である、請求項16に記載の方法。

【請求項18】 マグネシウム：アルミニウムのモル比が2：1乃至4：1であり、ハイドロタルサイト様物質がCO₃²⁻陰イオンを含有する、請求項17に記載の方法。

【請求項19】 ハイドロタルサイト様物質が式：



50 （式中、xが1乃至100である）を有する、請求項18に

記載の方法。

【請求項20】 ハイドロタルサイト様物質が亜鉛とアルミニウムを含み、液状媒体のpHは5乃至10である、請求項16に記載の方法。

【請求項21】 吸収剤がハイドロタルサイト様物質の含量が乾燥重量で処理される液状媒体のリットル当り0.005 g以上であるような量、用いられる、請求項1乃至3及び請求項5乃至20のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項22】 吸収剤(a)が、0.1乃至500ミクロンの平均粒度を有する粉碎された粒子形態であるハイドロタルサイト様物質を含む、請求項1乃至6及び請求項14乃至21のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項23】 吸収剤(a)が粒状の、又は押しだされた又は複合させた形態であるハイドロタルサイト様物質を含む、請求項1乃至6及び請求項14乃至21のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項24】 吸収剤がサンドフィルター又は沈降タンクに含まれている、請求項1乃至23のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項25】 クロスフロー薄膜によって吸収剤から処理された液体を分離することを含む、請求項1乃至23のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項26】 傾斜面分離器(inclined plane separator)によって処理された液状媒体を吸収剤から分離することを含む、請求項1乃至23のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項27】 処理される液体を、吸収剤(a)を含む濾過器を通すことを含む、請求項1乃至6及び請求項14乃至23のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項28】 処理される液状媒体が汚染された液状媒体であり、除去される物質が望ましくない汚染物質である、請求項1乃至27のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項29】 汚染された液状媒体が廃水である、請求項28に記載の方法。

【請求項30】 廃水が、繊維物、製紙又は、食品又は飲料加工処理工場からの廃水である、請求項29に記載の方法。

【請求項31】 汚染された水が汚染物質としてフミン酸を含有する、請求項28に記載の方法。

【請求項32】 フミン酸を含有する汚染された水が流入水源であり、前記方法によって流入水の質の制限が付与される請求項31に記載の方法。

【請求項33】 請求項1乃至32のいずれか1請求項に記載の方法により精製された液状媒体。

【請求項34】 吸収剤が、少なくとも部分的に乾燥されていない吸収剤(a)、新たに製造された吸収剤(b)及びその場での(in-situ)吸収剤(c)の少なくとも1つの吸収剤を含み、吸収剤(a)が、ハイドロタルサイト様物質において、自由液体を含むハイドロタルサイト様物質の重量に基づいて、10%以上の自由液体を保有

させる、液状反応媒体におけるハイドロタルサイト様物質の製造から得られる、ハイドロタルサイト様物質を含み、(a)₁乾燥重量ベースで、処理される液状媒体の容量の0.035 w/v%以下の量で存在するか又は(a)₂ハイドロタルサイト様物質の製造が、その後に乾燥された前記物質におけるx線回析により<001>方向において測定されたときに130 オングストローム以下のハイドロタルサイト様物質の粒度を与えるような製造であり、吸収剤(b)が液状反応媒体におけるハイドロタルサイト様物質の製造から得られるハイドロタルサイト様物質を含み、反応媒体を実質的に除去することなく反応媒体中に存在し、吸収剤(c)が生成物の存在下でその場でハイドロタルサイト様物質を生成することができる反応混合物を含む、吸収剤及び吸収剤に吸収された物質を含む生成物。

【請求項35】 ハイドロタルサイト様物質(a)が約15%以上の自由液体を含む、請求項34に記載の生成物。

【請求項36】 物質が染料である、請求項34又は請求項35の生成物。

【請求項37】 物質が防虫剤である、請求項34又は請求項35に記載の生成物。

【請求項38】 少なくとも部分的に乾燥されていない吸収剤(a)であるハイドロタルサイト様物質、新たに製造された吸収剤(b)であるハイドロタルサイト様物質又は、吸収剤(c)の反応生成物によりその場で(in-situ)生成された吸収剤(c)のハイドロタルサイト様物質が、その後に乾燥された前記物質のx線回析により<001>方向において測定されたときに110 オングストローム以下の粒度を有する、請求項34乃至37のいずれか1請求項に記載の生成物。

【請求項39】 吸収剤及び、吸収剤に吸収された染料を含む顔料物質であり、吸収剤が、少なくとも部分的に乾燥されていない吸収剤(a)、新たに製造された吸収剤(b)及びその場での(in-situ)吸収剤(c)の少なくとも1つを含み、吸収剤(a)が、ハイドロタルサイト様物質において、自由液体を含むハイドロタルサイト様物質の重量に基づいて、10%以上の自由液体を保有させる、液状反応媒体におけるハイドロタルサイト様物質の製造から得られるハイドロタルサイト様物質を含み、(a)₁前記吸収剤が、乾燥重量ベースで、処理される液状媒体の容量の0.035 w/v%以下の量で存在するか又は(a)₂ハイドロタルサイト様物質の製造が、その後に乾燥された前記物質におけるx線回析により<001>方向において測定されたときに130 オングストローム以下のハイドロタルサイト様物質の粒度を付与するような製造であり、吸収剤(b)が液状反応媒体におけるハイドロタルサイト様物質の製造から得られるハイドロタルサイト様物質を含み、反応媒体を実質的に除去することなく反応媒体中に存在し、吸収剤(c)が染料の存在下でその場でハイドロタルサイト様物質を生成すること

ができる反応混合物を含む、顔料物質。

【請求項40】 少なくとも部分的に乾燥されていない吸収剤 (a) であるハイドロタルサイト様物質、新たに製造された吸収剤 (b) であるハイドロタルサイト様物質又は、吸収剤 (c) の反応混合物によりその場で (in-situ) 作られたハイドロタルサイト様物質が、その後乾燥された前記物質の x 線回析により < 0 0 1 > 方向において測定されたときに 110 オングストローム以下の粒度を有する、請求項39に記載の顔料。

【請求項41】 少なくとも部分的に乾燥されていない 1 つ以上の吸収剤 (a)、新たに製造された吸収剤 (b) 及びその場での (in-situ) 吸収剤 (c) から選ばれた少なくとも 1 つの吸収剤である、液状媒体に存在する物質を液状媒体から除去するための液状媒体処理用吸収剤であり、吸収剤 (a) が、液状反応媒体におけるハイドロタルサイト様物質の製造から得られ、その製造がハイドロタルサイト様物質において、自由液体を含むハイドロタルサイト様物質の重量に基づいて、10%以上の自由液体を保有させ、(a)₁ 乾燥重量ベースで、処理される液状媒体の容量の 0.035 w/v%以下の量で存在するか又は (a)₂ ハイドロタルサイト様物質の製造が、その後乾燥された前記物質の x 線回析により < 0 0 1 > 方向において測定されたときに 130 オングストローム以下のハイドロタルサイト様物質の粒度を与えるように行われ、吸収剤 (b) が、液状反応媒体におけるハイドロタルサイト様物質の製造から得られるハイドロタルサイト様物質を含み、反応媒体を実質的に除去することなく反応媒体に存在し、吸収剤 (c) が処理される液状媒体においてその場でハイドロタルサイト様物質を生成することができる反応混合物を含む、吸収剤。

【請求項42】 少なくとも部分的に乾燥されていない吸収剤 (a) であるハイドロタルサイト様物質、新たに製造された吸収剤 (b) であるハイドロタルサイト様物質又は、吸収剤 (c) の反応混合物によりその場で (in-situ) 生成されたハイドロタルサイト様物質が、その後乾燥された前記物質の x 線回析により < 0 0 1 > 方向において測定されたときに 110 オングストローム以下の粒度を有する、請求項41に記載の液状媒体処理用吸収剤。

【請求項43】 汚染された液状媒体が望ましくない物質を含有する、請求項40又は41に記載の液状媒体処理用吸収剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、飲料水又は、例えば繊維物、製紙、皮革及び食品及び飲料、例えばビール産業における工場用からの流入水又は排水のような汚染された液状媒体から物質、特に望ましくない物質を除去するための吸収剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 特定の陰イオン粘土物質、特にハイドロタルサイトにおいてイオン交換物質及び吸収剤、特にスラリー金属除去用の吸収剤としての使用が開示されている [W.T. Reichle, Chemtech (1986年1月) 58頁]。

【0003】 ハイドロタルサイト、火金石及びステッヒタイトを含むハイドロタルサイト様物質は、米国特許第 4458030 号、米国特許第 4019982 号、英国特許公開第 1336863 号、英国特許公開第 1336864 号、英国特許公開第 1336865 号、英国特許公開第 1336866 号、米国特許第 4458030 号には、ハイドロタルサイトと活性炭素の混合物の多目的吸収剤としての使用について開示されており、米国特許第 4019982 号には、パルプ製造廃水、天然腐植物質 (natural humic substance)、染料廃水等のような廃水から有機汚染物質を除去するためのハイドロタルサイト様物質の用途について教示されている。

【0004】 今まで、アルカリ溶液にアルミニウム及びマグネシウムイオンを含有する溶液を添加し、それによって沈殿を生成し、その後その得られたスラリーを約 2 時間加熱することにより熟成し、約 200 オングストロームの粒度を有するハイドロタルサイト構造を生成することにより、ハイドロタルサイトは製造されていた。その後、スラリーは圧搾されフィルターケーキを生成し、フィルターケーキを脱イオン水で洗浄し、その後通常一連の乾燥工程により完全に乾燥し、その後粉砕し、粉末を生成し、それを吸収剤として用いる。

【0005】 米国特許第 4019982 号には、塩化マグネシウム、アルミン酸ナトリウム及び、水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合物を同時に混合することによるハイドロタルサイト様物質の製造について記載されている。この方法は、熟成し、洗浄し、乾燥し、微粉砕することにより粉末吸収剤が得られる、ゲル様沈殿物質を生成する。

【0006】 欧州特許公開第 431867 号には、1 つの洗浄される布から洗浄水に入った染料が他の布をよごさないためにハイドロタルサイト様物質が染料を迅速に吸収可能であると示されているように、洗浄操作中に染料による色移りを防止するためのハイドロタルサイト様物質の洗剤組成物への組み込みが記載されている。記載されたハイドロタルサイト様物質には、ハイドロタルサイト様物質を濾過し、洗浄し、水中に再懸濁し、10%の固体スラリーを生成することにより、(特定の所望の粒度を得る都合のよい方法として) 製造された乾燥されていない試料も含まれる。この試料の製造には、< 0 0 1 > 方向で x 線回析 (XRD) により測定した粒度を約 250 オングストロームまでにかなり増大させる熟成も含まれる。同じ非乾燥試料の製造は又、国際公開第 91/19850 号にも記載され、洗浴媒体に種々のハイドロタルサイト様物質を接触させることによって洗浴中の着色された物質から結合していない染料を除去する方法が開示されている。

【0007】欧州特許公開0431867号にもバイドロタルサイト様物質の種々の乾燥された試料が記載されている。特に記載されていないが、その明細書に記載された方法3により測定され、そして吸収動態データが与えられたものは上記のように測定されたときに、110 オングストローム未満の粒度を有する。この明細書には又、種々のの粒度を与えるように企図されたそれぞれの方法、すなわち、いわゆる微粉化（6マイクロメートル）、上記のように濾過、洗浄及び懸濁によるスラリー生成（すなわち、非乾燥粒子）（13マイクロメートル）、そして噴霧乾燥（29マイクロメートル）により製造された種々のの粒度に関しての吸収動態も記載されている。より小さな粒度の粒子はより効率的であるという示唆はあるが、乾燥工程による利点又は損失についての示唆はない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、汚染された液状媒体のような液状媒体からそこに存在する物質を除去するための液状媒体を処理する方法及び液状媒体からの物質除去用吸収剤を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】国際公開第92/09529号は、本出願の優先権主張日の後に公開されたものであるが、上記のように110オングストローム未満の粒度を有する乾燥されたバイドロタルサイト様物質の製造を記載している。それらは、より大きな粒度（250オングストローム）を有する対応する熟成された物質よりも、より大きな吸収速度（比較したときに改良された吸収動態）を有することが示されている。

【0010】本願発明者らは、欧州特許公開第0431867号及び国際公開第92/09529号その他で採用させているよりもいくらか感度が良い試験法を用いて、種々のバイドロタルサイト様物質の吸収特性を試験した。前記明細書に記載されている試験法は、優れた吸収動態、その結果として、実際の洗浄及び染料洗い落とし条件（比較的高吸収剤濃度及び長洗浄時間）において用いられるときのバイドロタルサイト様物質によりなされる交叉汚染における低減を示すのに非常に適しているが、本発明者らが採用する、そして、特に、バイドロタルサイト様物質の非常に低い濃度における吸収動態及び吸収力（sorption capacity）を与える、より感度の高い試験法は、そのような低い濃度でバイドロタルサイト様物質の性能をより完全に評価することを可能にする。特に、バイドロタルサイト様物質の能力が再重要な場合の、例えば、廃水の処理における使用について、処理に必要な吸収剤物質の最小濃度の決定をする評価は非常に経済的に重要なことである。

【0011】本願発明者らのさらなる研究により、バイドロタルサイト様物質がその製造中に少なくとも部分的に乾燥されていないままになっている場合に、予期せぬ

ことに、第一に、特に乾燥重量で0.35g/l以下、好ましくは0.2g/l以下、より好ましくは0.15g/l以下、例えば0.12g/l以下、特に0.1g/l以下、例えば0.07g/l以下のバイドロタルサイト様物質の濃度で、処理される液状媒体中に存在する所定の吸収されるものに関しての標準飽和限度の、3倍より少なく、好ましくは2倍より少ないような低濃度で、そして予期せぬことに、吸収剤の重量に基づく吸収されるもののそのような高レベルにおいてさえ迅速な吸収動態が達成されることが明らかになった。

【0012】一方、従来の実施による、その製造中に完全に乾燥された粉末化されたバイドロタルサイト様物質は、吸収剤の重量に比例する吸収される物質の濃度が飽和に近づくにつれ、吸収の速度は非常に低減されるような予期された態様をした。

【0013】従って、予期せぬことに、本発明者らは、特にバイドロタルサイト様物質の低濃度で、少なくとも部分的に乾燥されていないバイドロタルサイト様物質が、対応する完全に乾燥された物質よりも非常に高速度で吸収される物質を吸収することができることを見出した。

【0014】このことは、標準飽和レベル、すなわち、経験した実際の吸収条件下で達成されるのに必要な最少量又はそれより少し多い量を用いて優れた吸収特性（動態及び能力に関して）を達成することを可能にする。従来用いてきたよりも非常に少ない物質質量を用いて実際に同じ吸収効果を達成する能力は、商業的に高度の利点を有する。

【0015】第二に、本願発明者らは、予期せぬことに、130オングストロームより大きい粒度を有するバイドロタルサイト様物質の粒子に関して、その粒子の乾燥された程度が特定の吸収される物質の平衡取り込みに重要な効果を有するのではないが、130オングストローム以下の粒度を有する物質は別である。そのような粒子に関しては、上記のように測定した130オングストローム以下の粒度を与え、少なくともその物質が、自由液体を含むバイドロタルサイト様物質の総重量に基づいて10%の自由液体（「自由液体」とは、例えば結晶水及びヒドロキシル基のような構造的に結合された水とは異なり、110℃で乾燥したときに失なわれる液体を意味する）を保持するように少なくとも部分的に乾燥されていないままのような方法で液状反応媒体におけるバイドロタルサイト様物質のようなバイドロタルサイト様物質を製造することによって、総吸収力においてかなりの改良が達せられることを見出した。

【0016】特に驚くべきことには、15%より少ない液体含量まで乾燥させた物質と比較して、15%以上のレベルに自由液体含量を残したものについては、後に詳細に記載するように、吸収特性における劇的な改良が起こる。

【0017】さらに、その生成物中に残ったままの自由液体含量が増加するので吸収特性における、より大きな改良が達成される。従って、反応混合物から直接得られるハイドロタルサイト様物質のスラリーが用いられる場合、一層より良好な結果が得られる。

【0018】第三に、本願発明者らは、驚くべきことに、ハイドロタルサイト様物質に関しては、スラリー生成と、吸収剤としての使用との間の時間が短いほど、吸収がより効率的になり、このことは、反応媒体中にその物質が保持され、反応媒体の多量の除去のないこの形態で使用された場合、特に効率が良好であることを見出した。

【0019】第四に、本願発明者らは、もっと驚くことに、吸収剤として、それから物質が除去される液状媒体においてその場でハイドロタルサイト様物質を生成することができる反応成分の混合物を用いて優れた吸収特性が得られることを見出した。

【0020】より好ましい方法では、少なくとも部分的に乾燥されていない吸収剤 (a) 又は、新たに製造された吸収剤 (b) のハイドロタルサイト様物質又は吸収剤 (c) の反応混合物によりその場で生成されたハイドロタルサイト様物質はその後に乾燥された物質において x 線回析により <001> 方向に測定されたときに 110 オングストローム未満の粒度を有する。

【0021】1つの面によれば、本発明は、処理される液状媒体に、少なくとも部分的に乾燥されていない吸収剤 (a)、新たに製造された吸収剤 (b) 及びその場での (in-situ) 吸収剤 (c) の少なくとも 1つを添加することを含み、吸収剤 (a) が、ハイドロタルサイト様物質において、自由液体を含むハイドロタルサイト様物質の重量に基づいて、10%以上、好ましくは 15% 以上の自由液体を保有させることを可能にする、液状反応媒体におけるハイドロタルサイト様物質の、製造から得られるハイドロタルサイト様物質を含み、(a)₁ 乾燥重量ベースで、処理される液状媒体の容量の 0.035 w/v% 以下の量で存在するか又は (a)₂ ハイドロタルサイト様物質の製造が、その後に乾燥された前記物質における x 線回析により <001> 方向において測定されたときに 130 オングストローム以下のハイドロタルサイト様物質の粒度を与えるような製造であり、吸収剤 (b) が液状反応媒体におけるハイドロタルサイト様物質の製造から得られるハイドロタルサイト様物質を含み、反応媒体を実質的に除去することなく反応媒体に存在し、吸収剤 (c) が、液状媒体においてその場でハイドロタルサイト様物質を生成することができる反応混合物を含む、汚染された液状媒体のような液状媒体からそこに存在する物質を除去するための液状媒体を処理する方法を提供する。

【0022】ハイドロタルサイト様物質の粒度を測定するためには、例えば 100 乃至 120 °C のオーブンで、しか

し、どのような場合でも熟成しないような方法でまず乾燥することが最も都合がよい。

【0023】本発明は又、液状媒体からの物質除去用吸収剤 (a) 及び/又は吸収剤 (b) 及び/又は吸収剤 (c) を提供する。

【0024】本発明の方法及び用途は、例えば飲料水又は、工業プラント、特に、織物、製紙、皮革及び食品及び飲料工業の工業プラントにおける流入水及び排出水の処理に適用できる。

【0025】例えば、廃水からの染料物質及び流入水及び廃水の両方からの腐植物質の除去を可能にする。

【0026】特に、下記の液状媒体は、本発明を具体化する方法により処理されることができる：

i) 主に織物工業、しかし、印刷インキ、製紙工業、皮革工業等における染料/着色物質、

ii) 完成したカーペットを保護するための羊毛のカーペットの折り糸に適用する防虫剤、

iii) 原料羊毛の洗毛における殺虫剤：洗毛時に羊洗液殺虫剤が羊毛から洗い出され、下水及び最終的には川に排出される、

iv) 吸収可能な有機ハロゲン (AOX)：機械洗浄可能な羊毛を生産するための羊毛の塩素化の生成物であり又、綿又は木材パルプが塩化水素で漂白される場合にも見出だされる、

v) 「管の最終」処理として又は希釈効果を最小にするために機械の側面に取り付けた小さな処理ユニットを経由する上記の除去。

【0027】流入水/飲料水

流入水：織物及び製紙工程用のそして食品及び飲料工業における腐植物質の除去、しかし又、医薬品及び電子工業における限外濾過又は逆浸透用の水の予備処理

【0028】飲料水：

i) 腐植物質の除去、

ii) 殺虫剤/除草剤の除去、

iii) リン酸塩及び/又は硝酸塩の除去

【0029】本発明を具体化する方法により又、所望の物質の、それらを含む液状媒体からの吸収をさせることにおける使用も見出だされる。

【0030】例えば、その方法は、染料のような物質の適用形態 (dosage form) を調製するために用いられる。

【0031】従って、染料の溶液、好ましくは濃厚溶液を少なくとも部分的に乾燥されていないハイドロタルサイト様物質、新たに製造されたハイドロタルサイト様物質又は、溶液においてハイドロタルサイト様物質を生成し得る反応生成物の混合物で処理し、その後に、ハイドロタルサイト様物質を前記溶液から除去する。そのときハイドロタルサイト様物質は、国際公開第 91/19850 号に例示されているような、乾燥生成物上の染料の吸収により得られるより非常に高い濃度の前記ハイドロタルサ

イト様物質に吸収された染料を有する。得られた生成物はその後顔料として又は染料の制御された量を添加する適用形態として特に有用である。

【0032】他の面では、本発明は、所望の生成物、例えば染料又は有機毒物、特に、防虫剤のような殺虫剤のそのような、少なくとも部分的に乾燥されていない吸収剤(a)、新たに製造された吸収剤(b)及びその場での(in-situ)吸収剤(c)の少なくとも1つを含む吸収剤及び吸収剤に吸収された生成物を含み、吸収剤

(a)が、ハイドロタルサイト様物質において、自由液体を含むハイドロタルサイト様物質の重量に基づいて、10%以上、好ましくは15%以上の自由液体の保有をさせる、液状反応媒体におけるその製造から得られるハイドロタルサイト様物質を含み、(a)₁吸収剤が乾燥重量で処理される液状媒体の容積の0.035 %w/以下の量存在するか又は(a)₂ハイドロタルサイト様物質の製造が、次に乾燥させた物質においてx線回析により<001>方向に測定したときに130 オングストローム以下のハイドロタルサイト様物質の粒度を与えるように行われ、吸収剤(b)は液状媒体における反応媒体中のハイドロタルサイト様物質の製造から得られるハイドロタルサイト様物質を含み、そして反応媒体の実質的な除去をせずに反応媒体中に存在し、吸収剤(c)は、その生成物の存在下でその場でハイドロタルサイト様物質を生成することができる反応混合物を含む、適用形態を提供する。

【0033】好ましくは、染料のような生成物の適用形態を調製するときに、その生成物が水性媒体中、好ましくは溶液中に存在し、ハイドロタルサイト様物質すなわち、ハイドロタルサイト様物質又は、その場で生成される反応成分生成物をその場で生成する反応成分が水性媒体に単に添加される。

【0034】しかし、ある所望の生成物の適用形態を調製するときに、その生成物は好ましくは溶媒中に、とくに有機極性溶媒中に又は、その溶媒と水との混合物中に存在し得る。

【0035】有機溶媒と水の混合物を用いる適用形態中に配合される典型的な生成物は、防虫剤、例えばペルメトリン(permethrin)である。

【0036】そのような場合、ハイドロタルサイト様物質、又は、その場で生成する反応成分が有機溶媒を含有するか又は有機溶媒中に存在する。

【0037】ハイドロタルサイト様物質が本発明の吸収剤として用いられる場合、その製造中に、10%以上の自由液体を保持するように、少なくとも部分的に乾燥していないままにすることが必須である。

【0038】自由液体が水性媒体であるのが好ましいがその場合、自由液体がハイドロタルサイト様物質において約14乃至16%に近付くように残しておく、吸収効率において劇的な増大が起こることが見出された。

【0039】ハイドロタルサイト様物質の、漸進的に、より乾燥された形態の例としては、(i) 2乃至10%、例えば4乃至8%、特に6乃至8%の固体を含有する反応媒体からのハイドロタルサイト様物質の沈殿により生成されるスラリー、(ii)その沈殿を濾過し、ハイドロタルサイト様物質の所望の濃度に再スラリー化することにより生成されるスラリー、(iii)生成されるフィルターケーキのような液体/固体分離により、例えばフィルタープレスにより、その後洗浄又は洗浄をせずに生成されるなお湿った塊、その後さらに脱水せずに粉碎される、(iv)塊(iii)を部分乾燥、例えばフィルターケーキのような塊を空気乾燥し、さらに処理するのに適する量まで固体含量を増加させる(例えば40乃至45%の固体含量はその後の粉碎工程を容易にする)が、粒子の凝集を促進する量までは増加させず、そうでなければ、処理される媒体から汚染物質を吸収するハイドロタルサイト様物質の容量を制限する工程(1)及び、その後粉碎する工程(2)により生成される塊及び、(v)粉碎する前に、例えば10乃至20%、特に15乃至20%の自由液体になるまでさらに乾燥される塊(iv)がある。

【0040】上記物質(i)乃至(v)のすべてを水性媒体中で再スラリー化し、及び/又はそれらの企図される用途によって他の添加剤が含まれる。

【0041】生成物は、ゲルの形態をとり得て、すなわち、固相が完全に均質である生成物である。

【0042】反応媒体からの沈殿により直接生成されるスラリー(i)が吸収剤として用いられる場合に、スラリーの生成と吸収剤としてのその使用との間の猶予がより短いと、吸収効率がなおさらに増大され得る。

【0043】ハイドロタルサイト様物質をスラリーの形態の液状媒体に、反応により生成されるや否や添加するか又は液状媒体に添加されるために再スラリー化して添加したときに、スラリー中のハイドロタルサイト様物質の固体含量は、適用の特定の必要性によって総スラリーの重量に基づいて1乃至20%、通常5乃至10%である。

【0044】ハイドロタルサイト様物質の吸収効率は、吸収される物質の存在下でその場でハイドロタルサイト様物質を生成することにより、上記の、部分的に乾燥された又は完全に乾燥されていない固体形態と比較したときでもさらに改良されている。そのような方法は、染料及び有機毒物の除去に特に有用である。

【0045】このような場合、すべての反応成分は溶液中、好ましくは水性溶液中に存在する。

【0046】しかし、本願発明者らは特に驚くことに、1つ以上の反応成分が、吸収される物質を含む媒体に固体形態で添加されたときに、なおより良好な結果が達成され得ることを見出した。

【0047】反応成分を、処理される液状媒体に添加する前に混合するが、この場合、例えば反応混合物を液状媒体中に入れることにより又は、より好ましくは、それ

10

20

30

40

50

それぞれの反応成分の溶液を、(i) Y部分又はT部分のように互いに接合し、単一の導管を形成する各々の導管を通し、その後(ii)その単一の導管を通して処理される液状媒体へ送り、添加する直前に反応成分を混合することが好ましい。その単一の導管の長さは数cmから数十mまでであり、所望であれば、生成されたハイドロタルサイト様物質の液状媒体への添加において、制御された猶予を与え、例えばハイドロタルサイト様物質を硬化させる。

【0048】Y型混合機の第三の「スラリー」アームの長さが減少すると、この管は0の長さを有する、すなわち、1の管は金属塩を排出するものであり、もう1つの管がアルカリを排出し、両者が、その場で沈殿をさせる排出液中に直接配置されているという限定状況に達する。

【0049】従って、例えば、この方法では、少なくとも2つの反応成分が、処理される液状媒体に1つ1つ別々に添加され得る。

【0050】液状媒体を処理するためにどの形態のハイドロタルサイト様物質（すなわち、少なくとも部分的に乾燥されていないものか、生成されてすぐのものか又はその場で生成されたものか）を用いても、その処理系は連続式か又はバッチ式である。後により完全に説明するように、吸収を最適にするために、そしてその場で沈殿させる場合にハイドロタルサイト様物質の生成を最適にするために、液状媒体のpHを調整することが好ましい。

【0051】予備成形された物質を添加する場合、多くの工業排水媒体を包含する、5乃至10のpHを有する液状媒体で最も良好な吸収結果が達成される。

【0052】その場での沈殿中にその液体を混合する場合、汚染物質のイオン又は粒子の存在下で特定の反応体部分が一緒になり、その吸収能力を低減する生成物質において、構造変化が起こる前に生成するハイドロタルサイトが汚染物質を即座に取りだすことを可能にする。一方、汚染物質のイオン又は粒子の不存在下に他の反応体部分が一緒になり、それによって、効果的に、従来発達したハイドロタルサイトの粒子が沈殿する。

【0053】このことは、その後すぐに（例えば1乃至2秒以内に）、水中の汚染物質と反応する。このことは、排水に乾燥されていない物質を効果的に送出する。

【0054】下記の、その場での物質の沈殿の一般的な方法が用いられる：

- 1) 選ばれた金属塩の、処理される液状媒体への添加、その後の、pHを最適にするための酸又はアルカリの添加、
- 2) 酸又はアルカリの液状媒体への添加、その後の、金属塩溶液の添加、
- 3) 実施例6で例示されているように、一定のpHで金属塩溶液及び酸又はアルカリの同時添加、

4) マグネシウム塩の別の添加とともにアルカリ性アルミン酸ナトリウムの媒体への添加すなわち、米国特許第4019982号（不二）に用いられている製造方法。

【0055】それぞれの反応成分は好ましくは、混合される場合、総スラリーの1乃至20重量%、通常は5乃至10重量%のハイドロタルサイト様物質の固体含量を有するスラリーを生成する量、存在する。添加速度は、吸収要件を良好にするように選択される。

【0056】しかし、その場での方法を採用する場合、異なるハイドロタルサイト様物質が異なるそれぞれのpHで選択的に生成されることに注意すべきである。その場での吸収方法を用いる場合、液状媒体のいずれかのpHが制御され、ハイドロタルサイト様物質の効率的な生成を与えるか又は、反応体を選択され得て、処理される液状媒体のpHにおいて最も効率的なハイドロタルサイト様物質の生成を与える。

【0057】例えば、処理される媒体がpH7である場合、pH7において、Mg/Alハイドロタルサイト様物質よりもZn/Alハイドロタルサイト様物質がより効果的に沈殿するので、Mg/Alの存在下でZn/Alハイドロタルサイト様物質が選択され得る。

【0058】マグネシウム/アルミニウムハイドロタルサイトのその場での生成では、処理される液状媒体のpHは好ましくは9より高く、通常は約10であるべきである。特定の処理方法、例えば、廃水からの反応性染料の除去では、廃水のpHがすでにこのレベルであり、そのようなハイドロタルサイト様物質を用いる場合に吸収効率を改善するためにその後のpH調整は不必要である。

【0059】工業プラントからの排水、すなわち廃水のような汚染された水を処理する場合、ハイドロタルサイト様物質の有効量は、0.005 g/lもの少ない量であり得るが、0.01 g/l以上用いるのが好ましく、0.1 g/l以上用いるのがより好ましい。工業的規模において、水50,000ガロン処理するために、5キロ以上、好ましくは10キロ以上、より好ましくは20キロ以上用いられる。特に、腐植物質を排水から除去する場合に、排水50,000ガロン当たり8キロを用いることにより優れた結果が達成され得る。

【0060】汚染された水の処理に用いられるハイドロタルサイト様物質の粒度は、特に採用された処理方法による。ハイドロタルサイト様物質は粉碎され、0.1乃至500ミクロンの平均粒度を有する小さい生成物粒子を与え、ほとんどの用途においてこの粒度が好ましい。その他の方法としてハイドロタルサイト様物質が粗砕され、又は押し出されて数mmの大きさのヌードル又は細片を形成する。

【0061】その他の方法としては、国際公開第92/011932号に記載されているように、ハイドロタルサイト様物質を複合構造に含有させる。

【0062】その粒子は、例えば、単一の濾過工程にお

ける及び／又は砂濾過又は沈降の前又は後に別々のフィルターを構成し得る。

【0063】その他の方法として又は追加する方法として、ハイドロタルサイト様物質がサンドフィルター中にポンプで入れることができ、その場合、フィルターの濾過特性と合うように平均粒度が選択される。従って、平均粒度は1乃至1000、通常5乃至500であり得る。

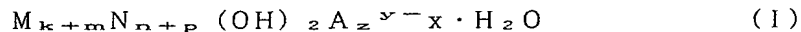
【0064】その他の方法としては、ハイドロタルサイト様物質が沈降タンクに供給され得て、その場合、平均粒度は、タンク容量及び処理される液状媒体の濃度に最もよく合致した沈降速度によって50乃至250 ミクロンになる。

【0065】どの方法が採用されても、例えばフィルターケーキの濾過を補助するために固体物質として、又は、その場で生成されたハイドロタルサイト様物質が用いられるときにハイドロタルサイト様物質／汚染物質粒子を凝固及び／又は凝集するための高分子電解質として、濾過補助物質が適当に包含され得る。

【0066】通常のように、吸収される物質を含有するハイドロタルサイト様物質を分離除去することが必要であるが、これは、遠心分離、沈降【その好ましい例は傾斜面分離器 (inclined plane separator) である】、液体サイクロンの使用又は濾過（例えば、バンド、ベルト、バッグ、フィルタープレス、キャンドル又は、後に詳細に記載するクロスフロー薄膜濾過）のような種々の固体-液体分離技術のいずれかにより達成することができ

【0067】ハイドロタルサイト又はハイドロタルサイト様物質のどれでも用い得る。そのようなハイドロタルサイト様物質は、英国公開第2075989号及びミヤタシゲオによる、“Physico-chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition” [Clay and Clay Minerals (1980年)、28(1)、50乃至56頁]に開示されている。

【0068】しかし、液状媒体を処理するために固体物*



(式中、Mは1+又は2+の陽イオン又はその組み合わせ、Nは、3+又は4+の陽イオン又はその組み合わせ、kは1+陽イオンの個々のモル分率の合計、mは2+陽イオンの個々のモル分率の合計、nは3+陽イオンの個々のモル分率の合計、pは4+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、kとmのどちらかがそして両方ではなくて0であり得て、nとpのどちらかがそして両方ではなくて0であり得て、k+m+n+p=1であり、 A_{z-y-x} が電荷y-、モル分率zの陰イオンであるか又は類似の又は異なるy-の陰イオンとの組み合わせであり、k+2m+3n+4p-2-z y=0であり、xは1乃至100である。)

上記式における陽イオンMの例としては、Li⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Fe²⁺、Cu²⁺、Sn²⁺、Ca

*質を生成するためか又は、液状媒体の存在下で反応を行うために、反応条件は、後のもののほど好ましさが増して、130 オングストローム以下（その製造後に物質が回収される場合に必須であるようだ）、120 オングストローム以下、110 オングストローム以下、110 オングストローム未満、100 オングストローム以下、特に40乃至100 オングストロームの粒度を有するハイドロタルサイトを生成するように決定されるのが好ましい。

【0069】粒度は、E. F. Kaelble による Handbook of X-rays [マクグロウヒル (1967年)] に記載されているようにシェーラー (Scherrer) 法を用いて x 線回析により<001>方向において決定される。この方法は、入力として、ピークの幅及び位置の両方をインプットとして要するので、下記のように、データーが集められ分析される：

【0070】(i) データー収集

0.02度の段階大きさのそして各段階で4秒間数える、2.0乃至15.0度 2θ の範囲を走査する段階走査が用いられる。データー収集は、シーメンズ D5000 自動 x 線回析機を用いて行う。この場合、40kV、40mA の銅 k-α 放射線が用いられ、ペーター照射は回析されたビーム回析計により除去される。その代替方法として、データーは、同様に装備された特定の角度範囲にわたり解明可能な市販の広角回析計、例えばフィリップス 17 シリーズの回析計で収集できる。

【0071】(ii) データー解析

全幅半最大値 [Full Width Half-Maxime (FWHM)] 及び必須ピークの位置を決定するために適するプロファイルが用いられる。通常、データーをモデル化するためにスクエアー・ロレンティアン (Square-Lorentzian) プロファイルが用いられ、生ずるピーク位置及び FWHM を直接シェーラーの等式に入れ、「粒度」を決定する。

【0072】ハイドロタルサイト様物質は、下記式

(I) で表される組成を有する物質であり得る。

²⁺及び Sr²⁺がある。適する N 陽イオンの例としては、Al³⁺、Fe³⁺、Ti⁴⁺及び Sn⁴⁺がある。

【0073】好ましい二価の陽イオンは、Zn²⁺、Cu²⁺又は Mg²⁺又はこれらのイオンの組み合わせ又は、それらと他の二価の陽イオンとの組み合わせである。

【0074】陰イオン A は無機又は有機の陰イオンであり得る。好ましい無機陰イオン A_{z-y-x} は、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻及び OH⁻である。有機陰イオンの例は、クエン酸塩及びステアリン酸塩のようなカルボン酸塩である。

【0075】特に好ましいハイドロタルサイト様物質の範囲は、2:1乃至4:1であるマグネシウム:アルミ

ニウムのモル比を有し、 CO_3^{2-} 陰イオンを含有する。

【0076】本発明の方法において用いられるハイドロタルサイト様物質の例は、 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{16}\text{Al}_2(\text{OH})_{36}(\text{Cl})_2x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{NO}_3)_2x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_{16}\text{Al}_2(\text{OH})_{36}(\text{Cl})_2x\text{H}_2\text{O}$ （式中、 x が0乃至100である）である。

【0077】上記第一の式には、式、 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4\text{H}_2\text{O}$ であるハイドロタルサイトそのものが含まれる。

【0078】ハイドロタルサイト様化合物の製造は公知であり、Solid State Ionics、22巻（1986年）、135乃至141頁におけるWalter T Reichleによる、「Synthesis of Anionic Clay Minerals (Mixed Metal Hydroxides, Hydrotalcite)」と題された文献及びケムテック（Chemtech）（1986年1月）、58乃至63頁における「Anionic Clay Minerals」と題された文献を含む多くの刊行物に記載されている。

【0079】製造方法は、一般的に、得られるハイドロタルサイト様物質に関して、i) 吸収動態及びii) 吸収能が、1) より低い粒度（増大された外面表面積）、2) より高い孔隙量、3) より小さなクリスタライト（すなわち、粗粒）サイズ、4) より低い Mg/Al 比、5) 高総表面積により有利に影響されることが期待される。

【0080】因子1乃至5の総体的重要性は、求められる性能特性により変わる。従って、例えば、高能力が要求される場合、大きな総表面積が有利であり、粒度はより重要ではなく、一方、迅速な結合動態（例えば汚染物質の取り込みの速度）が求められる場合、粒度は再重要である。

【0081】反応混合物から例えば濾過により単離された、比較的大きいが、あるいは170オングストロームもの小さい粒度を有する物質の粒子については、乾燥した粒子と、少なくとも部分的に乾燥していない粒子の間ではほとんど差がない（実際、乾燥した物質の吸収能は乾燥していない物質の吸収能よりもときどき良好である）ことは特に驚くべきことである。しかし、なおより小さい粒度の粒子、特に130オングストローム以下の粒度の粒子に関しては、それぞれの吸収能はかなり変わり、所定の粒度に関しては、少なくとも部分的に乾燥していない粒子は乾燥した粒子の吸収能よりもかなり高い吸収能を有する。本発明者らは、約40乃至100オングストロームの粒度を有する粒子物質に関して、特に大きな差があることを見出した。

【0082】ハイドロタルサイト様物質を製造する特定の方法は、下記の通りである：

i) 予備実施例1により詳細に記載した、アルカリの、金属塩溶液への添加。この方法は、その金属成分が類似のそれぞれのpHレベルで沈殿するハイドロタルサイ

ト、例えば亜鉛／アルミニウムハイドロタルサイトに最も適している。

ii) 予備実施例3に、より詳細に記載した、混合した金属塩の、溶液の、アルカリ溶液への添加。この予備実施例は、マグネシウム／アルミニウムハイドロタルサイトの製造について記載しているが、この方法は他のハイドロタルサイト様物質を製造するためにも用いられる。

iii) 混合した金属塩の溶液とアルカリ溶液の両方を、反応溶液において所望のpHを保持するように制御された流量条件下で同時添加。この方法は、予備実施例2及び4に、より詳細に記載されている。亜鉛／アルミニウム物質に関しては約6.5のpH、マグネシウム／アルミニウム物質に関しては約10.5のpHが用いられる。これは、バッチ式とは対照的に、連続式製造について製造中の生成物の形態の制御及び生成物の量の制御をもたらすので、好ましい製造方法である。

iv) アルミン酸ナトリウムとアルカリの溶液と金属塩溶液との混合、その後pHの調整及び得られた沈殿物を「熟成」するためのそのpHの保持。この方法は、米国特許第4019982号に開示されている。

【0083】上記の製造方法i)乃至iii)は所望の陽イオン金属イオン対及びそれらの割合において高度の制御をさせる。これらの陽イオンと比較して、種々のハイドロタルサイト様物質の構造に組み込まれた交換可能な陰イオンのタイプ及び性質において、より少ない制御が利用できる。ハイドロタルサイト様物質の構造に実際に組み込まれる陰イオンは、ハイドロタルサイト様物質が生成されるとき溶液中に存在する種々の陰イオン種の相対的濃度及びそれらの相対的平衡定数により決定される。例えば、最終構造から炭酸塩を除去するのは全く困難である。ある場合には、実際、製造中のその、より良好な濾過特性のために、炭酸塩をハイドロタルサイト様物質に入れたままにしておく方がよい。

【0084】一般的なルールとして、ハイドロタルサイト様物質は、より低い原子価陰イオン及び小さい無機陰イオンよりも、より高い原子価陰イオン及び大きな有機陰イオンと優先的に結合する。

【0085】予備実施例1乃至4は実際、乾燥していないハイドロタルサイト様物質の製造について記載しているが、当業者は、乾燥工程が、適当なときには部分的に又は完全に省略して本発明の方法において用いられる物質を得ることを正しく認識する。

【0086】さらに、その場での製造をするためにハイドロタルサイト様物質はいかに改質し得るかについては明らかである。

【0087】従って、上記方法(i)乃至(iv)は下記の方法におけるハイドロタルサイト様物質のその場での製造に適用できる。

【0088】方法(i)は、処理される液状媒体を改質し、その後亜鉛及びアルミニウム塩の既知量をゆっく

りと添加し、その後に強アルカリの緩慢な添加をしてハイドロタルサイト様物質のその場での沈殿を形成することによって行うことができる。

【0089】方法(i i)は、処理される液状媒体に強アルカリを添加し、その後に溶液中の金属塩の混合物を添加し、そこでハイドロタルサイト様物質のその場での沈殿が生成することによって行うことができる。

【0090】方法(i i i)は金属塩の単一溶液又は複数の溶液のそれぞれとアルカリ溶液の同時添加によって行うことができる。

【0091】方法(i v)は、アルミン酸ナトリウムと金属塩溶液の同時添加か又は処理される液状媒体への塩基性アルミン酸ナトリウム溶液の最初の添加そしてその後に金属、例えばマグネシウム、の塩の緩慢な添加により行うことができる。

【0092】方法(i)及び(i i)は方法(i i i)及び(i v)についての両方の作用物質の同時添加により連続操作が行われる操作のバッチ式方法に最も適している。しかし、バッチ式操作に求められる方法制御のより低いレベルは連続方法と比較して、費用がより安価になる。

【0093】それにもかかわらず、その場での製造及び予備成形されたスラリー製造の両方では、現在のところ好ましい方法は、記載の通り、予備実施例4の方法Dである。

【0094】このハイドロタルサイトを染料溶液中でその場で製造することにより、非常に多量の染料(50%w/w以上)がハイドロタルサイトによって吸収されることがわかった。

【0095】小粒度(40乃至100 オングストローム)ハイドロタルサイトのその場での生成により、着色物質結合速度と着色物質結合能の両者に関して、特別の改良された性能も得ることができる。

【0096】下記の実施例を参照して本発明をより詳細に説明する。

【0097】

【実施例】

予備実施例

上記のように、指示した場合を除いて完全に行われたときは、予備実施例1乃至4は、本発明の範囲外であり、比較のために試験された、乾燥したハイドロタルサイト様物質を製造する。乾燥されていないスラリーとその場での物質の製造については、後に記載するように、これらの方法は改変される。

【0098】I. 亜鉛／アルミニウムハイドロタルサイト様物質の製造

【0099】予備実施例1—方法A

塩化亜鉛と塩化アルミニウムの8:1のモル比の1モルdm⁻³溶液を調製した。これに、水酸化ナトリウムの2モルdm⁻³溶液を、塩化物溶液の最初のpHがおお

よそ3からpH6.75になるまで添加した。これにより、白色のゲル様の沈殿を生成し、限外濾過によって分離した。その後に、沈殿物を、脱イオン水における懸濁により、その後に限外濾過により洗浄した。この洗浄工程を数回繰り返した。次にそのゲルを80℃乃至100℃において乾燥し、粉碎して微粉化した。そのハイドロタルサイト様物質は、130 オングストロームよりかなり大きい粒度を有していた。

【0100】予備実施例2—方法B

10 塩化亜鉛と塩化アルミニウムの8:1のモル比の1モルdm⁻³溶液を調製し、蠕動ポンプで、水酸化ナトリウムの5モルdm⁻³溶液とともに攪拌器を備えた5 lビーカーに入れた。水酸化ナトリウムの添加速度は、反応混合物のpHが6.5に維持されるように、変えた。得られたゲルを上記のごとく分離し洗浄した。次に、洗浄した沈殿物をアルコール中でスラリー化し、濾過し、50℃でオープン乾燥した。次に、得られた沈殿物をハンマールで粉碎し、微粉末を得る。得られた物質を乾燥粉末として測定したときに、130 オングストロームより十分に大きい粒度を有していた。

【0101】II. マグネシウム／アルミニウムハイドロタルサイト様物質の製造

【0102】予備実施例3—方法C

98 lの水に19.5 kgの水酸化ナトリウムを添加した。25 kgの硝酸マグネシウム及び18.3 kgの硝酸アルミニウムを73 lの水に溶解し、Mg:A l比を3:1にした。攪拌しながら硝酸塩溶液をアルカリ溶液に30分かけて添加した。次に、その溶液を90℃乃至100℃に2時間加熱した。得られた沈殿物を濾過し、洗浄した。その沈殿物を以下のように処理した:

- a) 試料を水中で再懸濁し10%の固体スラリー**を得た。
- b) 試料を噴霧乾燥した。
- c) 試料を約120℃でオープン乾燥し、ジェットミルを用いて微分にした。

【0103】各々の場合において、ハイドロタルサイト様物質は乾燥粉末で測定したときに、130 オングストロームより十分に大きかった。

【0104】本実施例は、乾燥重量で0.035 w/v%以下の量において、本発明を具体化する方法において有用な吸収剤(a)₁の例である。

【0105】予備実施例4—方法D

水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合物から成り、5 Mの総陰イオン濃度及び3:1の水酸化物対硝酸塩の比を有するアルカリ溶液150 lを調製した。この溶液の少量を蠕動ポンプにより、約66 lの脱イオン水を含有する攪拌した容器に添加し、中性からpH約10にpHを上げた。

【0106】2 Mの総金属イオン濃度と3:1のマグネシウム対アルミニウムの比を有する、硫酸アルミニウム

及び硫酸マグネシウムの溶液150 lを調製した。この硫酸塩溶液を蠕動ポンプにより容器に添加し、容器の内容物を攪拌した。硫酸塩溶液とアルカリ溶液の比を調製し、反応器におけるpHを10乃至10.5に維持した。硫酸塩溶液の添加後すぐに沈殿が起こった。得られたスラリーを冷却し、25℃の温度に維持した。反応時間は約50分間であり、溶液の添加が完了直後10分間攪拌した。次にそのスラリーを圧搾し、フィルターケーキを生成し、そのケーキを脱イオン水で洗浄した。その洗浄濾液を塩化バリウム溶液を用いて硫酸陰イオンの存在を試験した。その結果、ほとんどの硫酸塩がケーキから除去されていることがわかった。次にそのケーキを1時間空気乾燥し、その後、環状乾燥機を通し、ジェットミルで5乃至7ミクロンの粒度に粉碎した。乾燥された粉末で測定したときに、そのハイドロタルサイト様物質は約50オンゲストロームの粒度を有した。

【0107】実施例1

乾燥の代わりに脱イオン水中にフィルターケーキを再懸濁した他は、予備実施例4と全く同じにハイドロタルサイト様物質を調製した。そのケーキを、約17%の固体含量に再懸濁した。スラリー形態のこの「乾燥していない」物質の粒度はおおよそ12乃至15ミクロンであった。

【0108】実施例2

この、その場での方法において、ハイドロタルサイト様物質を、目盛り付きシリンジからの既知量の水性金属塩溶液及びアルカリ溶液を同時注入することにより染料を含有する攪拌された水性溶液中に沈殿させた。予備実施例4に記載の調製の収率及び起こった反応の化学量論から所定の溶液の容量を算定した。

【0109】金属塩及びアルカリ溶液の両方を染料溶液に添加して、本質的に予備実施例4の操作を用いてこの方法を行った。金属塩溶液の添加1秒前にアルカリ溶液の添加を開始した。

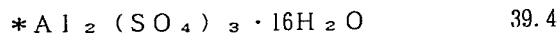
【0110】用いた反応成分の量は下記の通りであった。

$$\begin{array}{l} \text{溶液 (a)} \\ \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{g/l} \\ 92.4 \end{array} \quad \begin{array}{l} * \\ \text{は、} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{除去された着色物質の量 (mass)} \\ \text{(添加されたハイドロタルサイトの量 (mass))} \end{array} \quad \begin{array}{l} \\ \times 100 \end{array}$$

$$= \frac{0.002}{0.014} \times 100 = 14.3\%$$

によって与えられた。

【0116】実施例2に記載されたように、その場での物質に関して、目盛り付きのシリンジからの既知容量の金属塩溶液及びアルカリ溶液の同時注入により、種々の量のハイドロタルサイトを、攪拌された溶液中に沈殿させた。10分の所定時間間隔の後に、5 mlの試料を取り出し0.45マイクロメートルミリポアフィルターを通して濾過した。用いた着色物質の最大吸光度の波長でUV/



溶液 (b)



【0111】溶液 (a) 及び (b) の各々 5 ml を染料の水性溶液 200 ml に導入した。

【0112】用途実施例

下記について、吸光度値を比較することによって、染料の吸収を測定した：

(a) 非イオン性界面活性剤及び塩を含む水でその吸光度を0とする。

(b) 非イオン性界面活性剤及び塩を含む水中の所定の染料濃度及び

(c) ハイドロタルサイト様物質の染料溶液への添加により得られる低減された吸光度。

【0113】実験室試験として、200 ml から 2 l の容量を用いて 0.01 g/l の濃度での染料の水性溶液を用いて試験を行った。2 l の溶液については、染料含量が 0.02 g であり、それに、0.06 g / (固体重量) のハイドロタルサイト様物質を入れた。

【0114】下記の方法を採用した。

【0115】1 g/l の非イオン界面活性剤 [シンペロニック (Synperonic) A7、ICI から]、0.01 mol/dm³ 塩化ナトリウム (BDH から) 及び 0.01 g/l の染料の脱イオン水溶液を調製した。この溶液の 200 ml を攪拌機に入れ 25℃ の温度に維持した。その溶液を始終攪拌した。5 ml の試料を取り出し、0.45 ミリポアフィルターを通して濾過した。

i) 粉末にしたハイドロタルサイト試料について、0.014 g の物質を、残存する溶液に添加した。硬化時間間隔 (20分、30分および40分) をおいて、さらに 5 ml の試料を取り出し、そして 0.45 ミリポアフィルターフィルターを通して濾過した。用いた染料の最大吸光度の波長で UV/可視分光光度計で水/非イオン性/NaCl 標準に対して各試料の吸光度を決定した。実験の最初に着色物質の濃度が 0.1 g/l であったとして着色物質結合能

は、

可視分光光度計で上記の非イオン性/水/NaCl 標準に対して各試料の吸光度を決定した。次に、ハイドロタルサイトに吸収された着色物質の量を上記 (i) に関して算定した。

【0117】実施例3

プロシオン・タルクオイセ (Procion Turquoise) HA (ICI から)

最大吸収 670 nm

【0118】

乾燥粉末試料 (0.014 g)

製造方法 (粒度)	経過 時間 (分)	吸光度 670nm	残存する 着色物質 %	着色物質 結合能 w/w %
予備実施例 4 - 方法 D	0	0.322	100	0
(53-75 マイクロ メートル)	20	0.185	57	6.14
	30	0.149	46	7.71
	40	0.131	41	8.43
予備実施例 4 - 方法 D	0	0.322	100	0
(APS * = 8 マイクロ メートル)	20	0.157	49	7.29
	30	0.136	42	8.29
	40	0.126	39	8.71

APS * = 平均粒度

* * 【0119】

乾燥粉末試料 (0.014 g 固体ハイドロタルサイト)

製造方法 (粒度)	経過 時間 (分)	吸光度 670nm	残存する 着色物質 %	着色物質 結合能 w/w %
実施例 1 -	0	0.538	100	0
方法 D	20	0.073	13.6	12.34
スラリー	30	0.056	10.4	12.80
APS 12-15 マイクロ メートル	40	0.046	8.6	12.87

【0120】

その場での試料

製造方法	沈殿された ハイドロタルサイト 量	吸光度 670nm	残存する 着色物質 %	着色物質 結合能 w/w %
実施例 1	0	0.363	100	0
方法 D	0.006	0.270	74	8.66
	0.008	0.259	71	7.25
	0.010	0.047	13	17.40
	0.014	0.028	7	13.29

【0121】その結果は、0.014 g の粉末ハイドロタルサイトは、実験の40分間で約 8 乃至 9 w/w % の着色物質を吸収することを示す。その場で製造された試料では、0.014 g のハイドロタルサイトは、10分だけで 13 w/w % より多い着色物質を吸収した。従って、その場でその物質は着色物質に対してのより大きな吸収能及びより大きな着色物質取り込み割合を有する。

【0122】乾燥していない物質の着色物質結合能は、※

乾燥した粉末試料 (0.014 g)

製造方法 (粒度)	経過 時間 (分)	吸光度 525nm	残存する 着色物質 %	着色物質 結合能 w/w %
予備実施例 4 - 方法 D	0	0.240	100	0
(53-75 マイクロ メートル)	20	0.160	67	4.71
	30	0.149	62	5.43

※乾燥した粉末でのおよそ 8 乃至 9 % の低い値とその場でその物質のおよそ 17 % の最も高い値の間である。

【0123】実施例 4

ソーラー・ブリリアンツ・レッド (Solar Brilliant Red) BA (サンドから)

最大吸収 525nm

【0124】

25				26
	40	0.134	56	6.30
予備実施例4-方法D	0	0.240	100	0
(APS=8マイクロ	20	0.170	71	4.14
メートル)	30	0.159	66	4.86
	40	0.140	58	6.00

【0125】

乾燥しない物質 (0.014 g 固体ハイドロタルサイト)

製造方法 (粒度)	経過 時間 (分)	吸光度 525nm	残存する 着色物質 %	着色物質 結合能 w/w %
実施例1-方法D	0	0.266	100	0
スラリー	20	0.019	7.1	13.27
(APS12乃至15	30	0.012	4.5	13.64
マイクロ	40	0.008	3	13.86
メートル)				

【0126】

その場での試料

製造方法	沈殿された ハイドロタルサイト 量	吸光度 525nm	残存する 着色物質 %	着色物質 結合能 w/w %
実施例2-	0	0.265	100	0
方法D	0.002	0.228	86	1.4
	0.006	0.000	0	> 33.3

【0127】その結果は、粉末物質については、製造方法Dは約6 w/w%の着色物質結合能を有する物質を生成することを示している。その場で物質を沈殿させることは、33w/w%以上の結合能を与える0.006 gのハイドロタルサイト (乾燥した粉末実験での0.014 gの使用と比較して) を用いて完全な着色物質吸収を示す。

【0128】乾燥されていない物質の吸収能は、乾燥された粉末での能力の6乃至7%と、その場での生成の最も良い結果 (33%より多い) の間にあった。

【0129】実施例5

腐植物質の除去

ノース・ウエスト・ウォーターのレーンショウ (Laneshaw) 貯水池から水の試料を得た。この水源からの水は腐植物質からの着色物質のかなりの量を含んでいる。

【0130】これらの腐植物質により生じる着色は2つの種類、見掛けの着色物質及び真の着色物質に分けられる。見掛けの着色物質は天然ではコロイドで存在し、濾過により除去することができる。小さい細孔径の濾紙 (例えば、ミリポア0.45マイクロメートル) の使用により、水の試料におけるすべての見掛けの着色物質が除去される。0.45マイクロメートル濾紙での濾過の後に水に残存する着色物質を真の着色物質という。曇りユニットの標準スケールに対する400 nmでの吸光度に関連させ*

乾燥された粉末試料

製造方法	添加量	吸光度	残存する
------	-----	-----	------

* 真の着色物質のレベルを測定した。真の着色物質は、硫酸アルミニウム、珪酸塩、高分子電解質のような凝固及び凝集の使用によってのみ除去される。

【0131】この研究のために、処理されていない水についての400 nmでの吸光度とハイドロタルサイトで処理された水での吸光度を単に比較し、これらの値を真の着色物質のパーセンテージに関連づけた。

i) 粉末ハイドロタルサイト物質をレーンショウ水の試料500 mlに10乃至100 ppm (w/w) の範囲で添加した。10分間攪拌後、ホワットマンGF/C濾紙で濾過し、ハイドロタルサイトを除去した。次に、濾液の試料をミリポア0.45マイクロメートルフィルターで濾過紙、この第二の濾液を400 nmでの吸光度に関して分析した。次に、その結果を0.45マイクロメートルフィルターを用いての濾過後に処理されていない試料の結果と比較した。

【0132】着色物質の除去に関して実施例2で行った算定を用いて、ハイドロタルサイトを10乃至100 ppm (w/w) の範囲の濃度でレーンショウ水中にその場で沈殿させた。10分間攪拌後、水試料を上記のように濾過し、そして分析した。

【0133】真の着色物質の除去

【0134】

27 (粒度)	(15) (ppm)	400 nm	28 真の着色物質 %
予備実施例 4-方法 D	0	0.091	100
(53乃至75マイクロメートル)	10	0.088	97
	20	0.084	92
	50	0.080	88
	100	0.075	82
予備実施例 4-方法 D			
(APS=8マイクロメートル)	0	0.091	100
	10	0.086	95
	20	0.085	93
	50	0.082	90
	100	0.079	87

【0135】この結果は、これらの乾燥された粉末物質 * ている。
により真の着色物質がほとんど除去されないことを示し* 【0136】

乾燥されていない物質

製造方法 (粒度)	添加量 (ppm)	吸光度 400 nm	残存する 真の着色物質 %
実施例 1-方法 D	0	0.093	100
スラリー	10	0.087	93.5
(APS=12乃至15	20	0.079	84.9
マイクロメートル)	50	0.064	68.8
	100	0.043	46.2

【0137】これらの結果は、真の着色物質の実質的部 ※いたときの上記の結果と比較する。
分が除去されたことを示している。乾燥された粉末を用※ 【0138】

その場での試料

製造方法 (粒度)	添加量 (ppm)	吸光度 400 nm	残存する 真の着色物質 %
実施例 2-方法 D	0	0.091	100
	10	0.093	102
	20	0.094	103
	50	0.016	18
	100	0.008	9

【0139】この結果は、その場での生成が約100 ppmのハイドロタルサイト濃度で真の着色物質の優れた除去を与えることを示している。50ppmがときどき除去を全く示さないで、これが好ましい最小レベルである 40 と考える。

【0140】実施例 6

半連続式方法におけるその場での方法の操作

上記で概説したその場での沈殿の実施例はすべて、単一のピーカー実験とその後の漏斗中のホワットマンGF/C濾紙に関連する。クロスフロー薄膜フィルター (CHMF) とよばれ、水から固体、粒状ハイドロタルサイトを分離するための非常に効率のよいシステムが発達してきた。

【0141】図1は、CFMFユニットの概略図であ 50

る。ハイドロタルサイト、HTが、粉末として又は水中の粉末スラリーとして、管Aを経由して反応器B中に導入される。汚染された排水供給液CFが管Cを経由して反応器Aに導入され、そこで、ハイドロタルサイトと反応し、それによって溶液から汚染物質を除去し、ハイドロタルサイト粒子の表面に汚染物質を吸収する。

【0142】ハイドロタルサイトのスラリー及び処理された排出液は前記反応器からポンプDに流れる。ポンプDから、スラリーはバルブV₁を通り、クロスフロー薄膜フィルター、CMFの一束の管状PTFE半透膜MFの中心まで流れる。PTFE膜の孔径は1ミクロンである。その膜は垂直方向に取り付けられ、スラリーは上部方向にポンプで送りこまれる。膜の頂部からスラリーは、バルブV₂及び管Eを経由して反応器Bに戻る。圧

力計 P_1 、 P_2 はフィルターCMFの全域で圧力をモニターする。

【0143】ハイドロタルサイト粒子から分離した水は、フィルターCMFを方向Pに出る。

【0144】戻ってくるスラリー流れは、反応器に十分な攪拌をもたらす、ハイドロタルサイトと汚染された排水の完全な混合を確保する。機械的混合は不必要である。

【0145】図2からわかるように、残存する透過液は、方向Pに膜を通過する間、半透膜Mを通る供給原料Fの流れは、濃厚ハイドロタルサイトを含有する流体を生成する。

【0146】従って、バルブ V_1 及び V_2 の位置を制御することによって、圧力計 P_1 及び P_2 で測定するとき、1束の管状膜の頂部と底部との間に圧力差が確立され得る。この圧力差は、水が膜における細孔を通して押し通されるように膜全域に圧力降下を与える。ハイドロタルサイトの粒子は余りに大きくて細孔を通ることができなく、従って、薄膜管の内側に保持される。膜を通過する水は透過液として知られ、バルブと管に沿った圧力計（図に示されていない）を経由してフィルターから除去される。

【0147】そのシステムから透過液が除去される速度は、ポンプがスラリーを薄膜管まで通す速度に比べ非常に遅い。ポンプを出るスラリー11について、95%より多くが反応器に戻る。5%より少ない量が汚染されていない透過液として除去される。この非常に高い割合は、膜表面全域でのハイドロタルサイト粒子の高速度を確保し、それによってその膜の汚れを防ぐ。

【0148】汚染されていない透過液が引かれるにつれ、反応器内の液体の量は少なくなる。もし新しい、処理されない排水を、透過液がこのシステムから除去されるのと同じ割合で管Cを経由して添加される場合、一定の量の液体及び、従って一定の滞留時間が反応器において保持される。ハイドロタルサイトが使い尽くされるまでその系により、汚染されていない透過液が生成され、その時点でフィルターは停止され得て、スラリーが空になり、水及び新しいハイドロタルサイトで再び満たされ、再び開始される。

【0149】その場での沈殿の研究では、CFMFユニットはわずかに改変される。ハイドロタルサイトを添加するための単一管Aを2つの管、金属溶液の添加用の A_1 、アルカリ溶液の添加用の A_2 に代えた。これらの2つの溶液の濃度は、予備実施例4（方法D）に記載されたハイドロタルサイトを製造するのに通常用いられる濃度の6分の1であった。各管を降りる溶液の流れは、較正された蠕動ポンプを経由して制御された。汚染された排水を較正された蠕動ポンプを経由して750ml/分の流量で反応器に供給した。

【0150】金属塩溶液の添加速度は、1000mlの添加

排水ごとに300mgのハイドロタルサイトが沈殿され、すなわち、「有効な」ハイドロタルサイト供給量は300ppmであるように設定される。アルカリの添加速度は、反応器中の液体のpHが10.5乃至11.0であるように変化させる。（中性付近からpH10.5へpHを増大するために数ミリリットルのアルカリの反応器への初期装入を要する）。反応器におけるその容量及び、それによって滞留時間が一定に保つような速度でそのシステムから透過液が引かれた。

10 【0151】3つの排水を試験する：

(1) 綿反応性染色からの排水試料

反応性染料を用いて100%綿織物を染色する染浴からの排水試料を得た。この排水のCOD（化学的酸素要求量）を登録商標をもつHACHシステムを用いて測定し、750mg O_2 /lであることがわかった。この排水をその場でハイドロタルサイトを沈殿させるための金属塩及びアルカリの同時添加をして上記のCFMFユニットにポンプで注入した。そのシステムから透過液を即座に引き、反応器の容量を一定に保った。10分後、透過液を試料とし、そのCODを上記のように測定した。CODは、100mg O_2 /l、すなわち実質的な低減であることがわかった。

(2) 羊毛染色からの排水試料

羊毛の糸を種々の酸と予備蒸着染料で染色した染浴からの排水試料を得た。こり排水のCODは、350mg O_2 /lであった。10分間の、上記(1)での排水についての処理の後に、透過液を試料とした。CODは25mg O_2 /lであった。

(3) 「合成」排水

30 「合成」排水を実験室で製造した。これは、(1)で用いられた綿反応性染色排水のより濃厚な場合であるように企図されている。この排水（25l）の構成成分は、

0.2 g/l プロシオン (Procion) レッド HE-7B、ICIから

0.2 g/l プロシオンブルー HE-4R、ICIから

0.2 g/l プロシオンイエロー HE-4R、ICIから

40 0.46 g/l 塩化ナトリウム、BDHから

0.006 g/l EDTA、BDHから

0.01 g/l ダイルーブ (Dylube) NF、CTCから

0.06 g/l クロスクール (Croscur) CSスーパー、CTCから

【0152】この液体のCODは7188mg O_2 /lであった。

【0153】操作後10、20、30及び40分後、上記の条件下で透過液を試料にとった。測定されたCOD値は、

10分後、100mg O_2 /l

20分後、125 mg O₂/l

30分後、100 mg O₂/l

40分後、175 mg O₂/l

【0154】上記の3つの実験(1)乃至(3)は、これらの排出液のCODにおいて、その場での沈殿によりいかに実質的な低減がなされたかを示している。最後の例も、数十分の間、膜を汚すことなく沈殿/濾過サイクルが行われることができることを示している。このことは、この方法が連続式又は半連続式で行われることを可能にする。

【0155】上記の実施例は、腐植物質及び着色物質の少なくとも除去のために、その場での沈殿が、乾燥され粉碎された粉末の使用においてさえ非常に利点を有することを示している。

【0156】実施例7

傾斜面分離器

水性相から迅速に吸収剤を分離することはそれほど重要なことではない(すなわち、製造過程の適用よりも排液の適用)が非常に低いレベルに汚染物質を除去することがより重要な適用に関しては、実施例6で記載したクロスフロー薄膜フィルターの代わりに傾斜綿分離器を用いる。これも又、透過しないフィルターケーキを形成せず*

	容量 (m ³)	通過時間 (分)
pH調整	0.18	11
吸収剤タンク	0.47	28
凝固域	0.33	20
沈降域	1.40	84

【0160】このプラントは0.5乃至1.0 m³/時間程度の上澄、澄んだ流れを生成した。

【0161】実施例8

ハイドロタルサイト沈殿物の後処理の効果

【0162】実験1

5モルの総陰イオン濃度及び、3:1の水酸化物と炭酸塩の割合を有する、水酸化ナトリウム/炭酸ナトリウムの混合溶液3 lと2モルの総金属濃度及び3:1の亜鉛:アルミニウムのモル比を有する金属塩溶液3 lを調製した。これらの溶液を、排出管を取り付けた容器中の攪拌した1.5 lの水たまり中に15分かけて再導入した。

【0163】アルカリの流量をpH6.5乃至7を保持するように調整した。即時の沈殿が起こった。排出管からの最初の2 lを捨てた。得られたスラリーを3つの部分に分けた。第一の部分は、pH6.5乃至7において、熟成しないでおき、第二の部分は、pH11に調製し、第三の部分はpH11.5に調製した。次に第二及び第三の部分を各々95℃で6時間熟成させた。次に3つのすべての部分から固体を濾過により除去し、洗浄した。一部は、溶媒を乾燥させ、一部はスラリーとして試験した。

【0164】実験2

その調製は、金属塩の溶液が、8:1の亜鉛:アルミニウムのモル比を有した他は実験1と同じであった。総濃

*に、吸収剤と汚染物質流れとの間の完全な接触をさせる。

【0157】この分離器の概念は、酸又はアルカリを投与して第一の攪拌タンクにおいてpH5乃至10にし、そのタンクの平均通過時間は10分程度である。次に吸収剤を攪拌されている第二のタンクに投与した。そのタンクの通過時間は約30分であり、その間に汚染物質が吸収剤に吸収された。沈降域において、スラリーが静水圧によりアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体から作られた波形の傾斜面まで押し通された。このことは、沈降を行うために要する距離を最小にすることにより、迅速な固体/液体分離を可能にした。スラッジはその面を滑り落ち(そして吸収剤の完全な使用を確実にするために再循環し得る)そして、上澄液が面まで流上し、多孔管を経由して排水管において回収した。

【0158】吸収剤微粉末の緩慢な沈降の問題は、製造中の吸収剤の分類、沈降域での凝固剤の使用又は上澄液の出口ラインにおけるカートリッジフィルターの使用によって解決できる。

【0159】下記の容量と通過時間を有する半量プラントを用いた:

度はなお2モルであった。

【0165】実験3

30 その調製は、金属塩の溶液が亜鉛の代わりにマグネシウムを含み、4:1のマグネシウム:アルミニウムのモル比を有し、アルカリの流量を容器中のpHを10乃至10.5に保持するように調整した他は実験2と同じであった。

【0166】実験4

その調製は、金属塩の溶液が、2.6:1のマグネシウム:アルミニウムのモル比を有した他は実験3と同じであった。

【0167】次に、上記の方法により製造されたハイドロタルサイト試料の着色物質の吸収速度を測定し、下記の方法を用いて湿った試料と乾燥試料について比較した。

速度試験

1 g/lの非イオン界面活性剤[シンペロニック(Synperonic) A7]、0.01モルdm⁻³の塩化ナトリウム及び0.01 g/lの染料[ダイレクトレッド(Direct Red) 80:C I 35780]を含有する、1 lの染料溶液を調製した。その溶液200 mlをビーカーに入れ、その溶液を攪拌した。10%の乾燥重量ハイドロタルサイトを含有するスラリー0.14 gを染料溶液に添加した。一定時間の間隔をあけて5 mlの試料を取り、0.45マイクロメートル硝

酸セルロースフィルターで濾過した。525 nmでの各試料の吸光度をUV/可視分光計を用いて測定した。

*【0169】

【表1】

【0168】得られた結果を

*

表 1

物質	Mg:Al (モル比)	調製条件	湿潤又 は乾燥	乾燥粒子の 粒度 (μ)	種々の時間(秒)での 525nmにおける吸光率				
					20	40	60	120	300
マグネシウム アルミニウム	4:1	非熟成	湿潤	50	0.68	0.63	0.55	0.44	0.30
マグネシウム アルミニウム	4:1	非熟成	乾燥	50	0.78	0.70	0.63	0.57	0.42
マグネシウム アルミニウム	4:1	pH 11 8時間熟成	湿潤	70	0.57	0.54	0.45	0.34	0.19
マグネシウム アルミニウム	4:1	pH 11 6時間熟成	乾燥	70	0.77	0.71	0.66	0.55	0.40
マグネシウム アルミニウム	4:1	pH 11.5 8時間熟成	湿潤	70	0.62	0.53	0.48	0.34	0.19
マグネシウム アルミニウム	4:1	pH 11.5 6時間熟成	乾燥	70	0.75	0.68	0.64	0.51	0.50
マグネシウム アルミニウム	2.6:1	非熟成	湿潤	80	0.45	0.39	0.33	0.23	0.1
マグネシウム アルミニウム	2.6:1	非熟成	乾燥	80	0.72	0.71	0.65	0.61	0.52
マグネシウム アルミニウム	2.6:1	pH 11 6時間熟成	湿潤	120	0.25	0.16	0.13	0.14	0.02
マグネシウム アルミニウム	2.6:1	pH 11 6時間熟成	乾燥	120	0.76	0.71	0.64	0.56	0.51
マグネシウム アルミニウム	2.6:1	pH 11.5 6時間熟成	湿潤	200	0.34	0.25	0.27	0.24	0.18
マグネシウム アルミニウム	2.6:1	pH 11.5 6時間熟成	乾燥	200	0.75	0.64	0.6	0.59	0.41

【表2】

及び

【0170】

表 2

物 質	M ₁ :M ₂ (モル比)	調整条件	湿潤又 は乾燥	乾燥粒子の 粒度 (Å)	種々の時間(秒)での 525nmにおける吸光率				
					20	40	60	120	300
亜鉛 アルミニウム	3 : 1	非熟成	湿潤	< 50	0.72	0.66	0.58	0.48	0.21
亜鉛 アルミニウム	3 : 1	非熟成	乾燥	< 50	0.74	0.69	0.55	0.56	0.42
亜鉛 アルミニウム	3 : 1	pH 11 6時間熟成	湿潤	200	0.72	0.65	0.65	0.44	0.54
亜鉛 アルミニウム	3 : 1	pH 11 6時間熟成	乾燥	200	0.90	0.84	0.84	0.83	0.76
亜鉛 アルミニウム	3 : 1	pH 11.5 6時間熟成	湿潤	125	0.73	0.71	0.65	0.63	0.57
亜鉛 アルミニウム	3 : 1	pH 11.5 6時間熟成	乾燥	125	0.86	0.82	0.82	0.81	0.73
亜鉛 アルミニウム	8 : 1	非熟成	湿潤	*	0.30	0.54	0.48	0.34	0.18
亜鉛 アルミニウム	8 : 1	非熟成	乾燥	*	0.83	0.79	0.75	0.69	0.64
亜鉛 アルミニウム	8 : 1	pH 11 6時間熟成	湿潤	*	0.77	0.74	0.71	0.64	0.54
亜鉛 アルミニウム	8 : 1	pH 11 6時間熟成	乾燥	*	0.84	0.77	0.70	0.71	0.55
亜鉛 アルミニウム	8 : 1	pH 11.5 6時間熟成	湿潤	*	0.71	0.67	0.63	0.55	0.47
亜鉛 アルミニウム	8 : 1	pH 11.5 6時間熟成	乾燥	*	0.84	0.8	0.79	0.75	0.66

* 粒度を測定せず。

に示す。

【0171】能力試験

1 l の水中の、ICI からのプロシオンタルクオイセ (Procion Turquoise) HA 0.1 g の溶液 200 ml を、1 l の水を含むフラスコに添加した。次に、0.06 g のハイドロタルサイト試料をそのフラスコに添加して、そのフラスコを 2 分間激しく振盪し、15 分毎に振盪して*

30 * 2 時間放置した。次にその溶液を濾過し、その吸光度を測定し、ハイドロタルサイトを省いた同一の溶液と比較した。次に、それらの吸光度間の違いからその結合能を算定し、重量に対する重量%で表わした。その結果を表 3 に示す。

【0172】

表 3

試料	M ₁ :M ₂	調整条件	能力 (%)	
			湿った試料	乾燥試料
マグネシウム アルミニウム	4 : 1	非熟成	21.1	16.1
マグネシウム アルミニウム	2.6 : 1	非熟成	23.5	9.7

【0173】上記の結果は、同じ粒度である湿った物質とそれから誘導された乾燥物質の一組については、すべての場合において乾燥されていない物質が優れており、しかし、ほとんどの場合非常に優れており、吸収速度及び能力を有していた。

【0174】実施例 9

その場でのそして新たに沈殿させたハイドロタルサイト 50

試験 1 - 反応体溶液をその場で用いる

【0175】染料溶液を下記のように生成した：

2 dm³ 水

0.12 g プロシオンタルクオイセ (Procion Turquoise)

HA (ICI から)

NaOH の添加により pH を 10.3 に調整

【0176】この溶液を 2 dm³ の攪拌されたピーカー

の中に入れ、それに下記の溶液を各々5 cm³、約3秒かけてシリンジにより同時に添加した：

金属溶液 0.12モル dm⁻³ の MgSO₄・7H₂O

0.02モル dm⁻³ の Al₂(SO₄)₃・16H₂O

アルカリ溶液 0.32モル dm⁻³ の NaOH

0.02モル dm⁻³ の Na₂CO₃

【0177】30、60、120分で10 cm³の試料をとり、0.45マイクロメートルミリポアフィルターで濾過した。

0.12モル dm⁻³ ZnSO₄・7H₂O

0.02モル dm⁻³ Al₂(SO₄)₃・16H₂O

0.12モル dm⁻³ CuSO₄・5H₂O

0.02モル dm⁻³ Al₂(SO₄)₃・16H₂O

0.12モル dm⁻³ MgSO₄・7H₂O

0.04モル dm⁻³ Fe(NO₃)₃・9H₂O

0.12モル dm⁻³ ZnSO₄・7H₂O

0.04モル dm⁻³ Fe(NO₃)₃・9H₂O

0.12モル dm⁻³ CuSO₄・5H₂O

0.04モル dm⁻³ Fe(NO₃)₃・9H₂O

【0179】試験2—反応体固体をその場での使用

上記のように、染料溶液を生成し、同じ重量の金属及び苛性／炭酸塩を固体として3秒かけて添加した。試料を取りそして上記のように結合能を算定した(硫酸マグネシウム及び硫酸アルミニウムを用いて行うのみ)。

【0180】試験3—その場でのMg／Alの動態

0.014 gのHTを200mlの染料溶液中に沈殿させることによって(実施例2で記載したように)、その場でのMg／Alハイドロタルサイト(HT)の動態を測定した。その動態は、上記と同じ方法により測定された。

【0181】試験4—新たに沈殿されたハイドロタルサイト

1900 cm³の水をpH10.3に調整し、2 dm³の攪拌されたビーカーに入れた。これに、下記の溶液の各々を5 cm³を約3秒かけてシリンジにより同時に添加した。

金属溶液 0.12モル dm⁻³ MgSO₄・7H₂O

0.02モル dm⁻³ Al₂(SO₄)₃・16H₂O

アルカリ溶液 0.32モル dm⁻³ NaOH

0.02モル dm⁻³ Na₂CO₃

【0182】それらの溶液の添加直後に、0.12gのプロ*

金属／アルカリ(STD)の添加の前に染料溶液と一緒に670 nmでの吸光度をUV／可視分光計を測定した。

その結合能が算定された：

結合能＝

$$\frac{100 \times \text{染料の重量}}{\text{HTの重量}} \times \frac{\text{STDの吸収} - \text{試料の吸収}}{\text{STDの吸収}}$$

【0178】上記の操作を下記の金属塩の組み合わせに対して繰り返した。

(その溶液のpHを10.3に調整していない)

*シオンタルクオイセ HA(ICIから)を含有する溶液100 cm³をその2 dm³ビーカーに添加した。

【0183】試料を取りそして、その場でのHTを用いたように、結合能を測定した。染料を添加する前にそのHTを5分及び30分間おき、上記の操作を繰り返した。

【0184】試験5—結合能の比較

下記のハイドロタルサイト(HT)の各々の吸収能の直接の比較を行った：

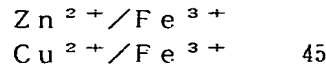
- 下記の試料(b)を製造するのに用いられるのと同じフィルターケーキの一部を乾燥することによって製造された乾燥されたHT粉末(以下、Mk I I Iという)、
- 再スラリー化されたHTのフィルターケーキ(以下、Mk I I I Iという)、
- 新たに沈殿したHT、
- その場でのHT(反応体の量を制御し、所望のHT濃度を与える)。

【0185】各々の場合において、乾燥重量で0.06 gのHTを2 lの染浴に添加した。試料が吸収されたHT試料を濾去し、60分後のそれらの吸収能を上記のように測定した。その結果を表4に示す。

【0186】

表 4

			染料の第一 のバッチ	染料の第二 バッチ
試験5(a)	Mk I I		20	12
	Mk I I I		30	28
1	その場での	Mg ²⁺ ／Al ³⁺ +	150	90
		Zn ²⁺ ／Al ³⁺ +	150	
		Cu ²⁺ ／Al ³⁺ +	80	
		Mg ²⁺ ／Fe ³⁺ +	90	



4	新たに沈殿された ($\text{Mg}^{2+} / \text{Al}^{3+}$)	
	直後	130
	5分	90
	30分	90
	60分	80
	1日	70
	1週間	60
2	その場で固体を用いて ($\text{Mg}^{2+} / \text{Al}^{3+}$)	170

【0187】

525 nmでの吸光割合

動 態	20秒	40秒	60秒	1分	5分
5a MkII	0.753	0.721	0.661	0.617	0.495
5b MkIII	0.423	0.372	0.309	0.264	0.140
3 その場で**	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

** $\text{Mg}^{2+} / \text{Al}^{3+}$

【0188】これらの結果は、

1) 名前は同じ染料の異なるバッチの吸収特性間で、恐らくその純度に関連して、非常に大きな差があり得、
2) 再懸濁されたフィルターケーキは、その乾燥された粉末誘導体と比較した解き、改良された動態と能力を示し、

3) MkIIとMkIIIを製造するのに用いられたフィルターケーキをおよそ12ヵ月早く製造した。同様に作られた新たに沈殿したハイドロタルサイトについての結果は、製造後時間の経過とともに低下する非常に多大の能力改良を示し、

4) 反応体のそれぞれの溶液の添加によりその場で作られたHTは、新たに作られたHTが沈殿直後に添加されとしても新たに作られたHTよりもなお良好であり、
5) 固体反応体の添加によりその場で作られたHTは溶液中の反応体を添加することにより作られたHTよりもなお良好であり、

6) 優れた吸収特性を有するハイドロタルサイト様物質の幾つかの形態を作るのは可能であり、そして

7) 特に注目すべきことは、中性pHにおいて、 $\text{Zn}^{2+} / \text{Al}^{3+}$ については、作用剤が広い適用可能性を有することを許容するので優れた結果を示すことである。

【0189】実施例10

臨界的水分含量の測定

実施例1に記載のように製造したHTフィルターケーキ(34%固体) 1kgを2lのエタノールに分散させ、濾過し、エタノール2lに再分散し、再び濾過した。得られたフィルターケーキを9つの容器に計って分配し、その容器を室温で開けたままにしておいた。その容器の重さを計り、乾燥の間の工程で密閉した。110℃において

1晩中、部分的に乾燥させることによって各試料の固体含量を測定し、重量の違いを測定した。一部を乾燥させたフィルターケーキの試料で10%固体の水性スラリーを生成した(スラリーをつくる時に各スラリーにおける同じ固体重量を与えるために各試料の固体含量を考慮に入れる)。

【0190】プロシオンタルクオイセHAについてのスラリーの能力を実施例8に記載の標準能力試験を用いて測定し、そしてその結果を表5及び図3に示す。

【0191】

表 5

試料	固体	能力
1	37.8	15.9
2	41.3	15.8
3	44.8	15.8
4	49.7	15.7
5	61.7	15.6
6	71.6	15.4
7	85.0	15.0
8	87.7	13.6
9	100	13.3

【0192】水性媒体から乾燥した場合に起こり得る凝集/凝固を避けるためにエタノールからの乾燥を採用した。このことは、その結果が直接、相互に比較されることを可能にする(粒度は、この能力試験の結果に影響を与える)。

【0193】これらの結果は、約14乃至16%に自由水分のレベルを低減させて、能力のいくらかの低減を示す。

【0194】実施例11

圧縮する前のスラリーを下記のようにさらに処理することを除いて予備実施例4(方法D)に記載したようにハ

41

イドロタルサイト様物質を製造した。

【0195】スラリーを3つの部分に分け、それぞれの部分のpHをNaOHの添加により、10.5、11.5及び12.5に調整した。

【0196】これらの3つの部分の各々を3つの試料に分けた。1つを25℃で2時間置き、1つを95℃で3時間熟成し、そして1つをオートクレーブ中で150℃で2時間熟成した(pH10.5及び150℃で熟成した試料をさら

42

に処理又は試験しなかったが)。

【0197】得られた8つの試料の各々からの粒子を濾過により除去し、次に洗浄した。一部を噴霧乾燥させ、一部分を乾燥しないスラリーとして残した。

【0198】次に、各試料の物質の粒度を先に記載したXRDにより測定し、染料結合能を実施例8において記載したように測定した。

【0199】

表 6

熟成温度 ℃	熟成pH	粒度 オングストローム	乾燥された(D) 又は乾燥 されていない(U)	能力
25	10.5	60	D	14.3
			U	19.7
90	10.5	60	D	13.9
			U	19.4
25	11.5	60	D	13.3
			U	18.9
25	12.5	70	D	10.6
			U	21.8
90	11.5	80	D	12.4
			U	20.2
90	12.5	110	D	9.8
			U	15.2
150	11.5	170	D	8.8
			U	7.8
150	12.5	270	D	7.5
			U	6.4

【0200】これらの結果は、170 オングストローム以上の大きな粒度を有する物質については、乾燥されてい 30
ないハイドロタルサイト様物質と比べ、乾燥されたハイドロタルサイト様物質の結合能においてはほとんど差がなかった(実際、乾燥していない物質よりも乾燥された物質の方がわずかに高い結合能がみられた)。しかし、これと異なり、110 オングストローム以下の粒度を有する物質では、乾燥されていない物質は、乾燥された物質よりも非常に大きな結合能を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例10で用いられた、水から、粒状ハイドロタルサイト様物質固体を分離するためのクロスフロー薄 40
膜濾過(CFMF)ユニットの概略図である。

【図2】図1のクロスフロー薄膜濾過(CFMF)ユニットの管状膜(tubular membrane)の部分の概略図であり、いかに操作されるかを示している図である。

【図3】異なる自由水を含有するハイドロタルサイト様

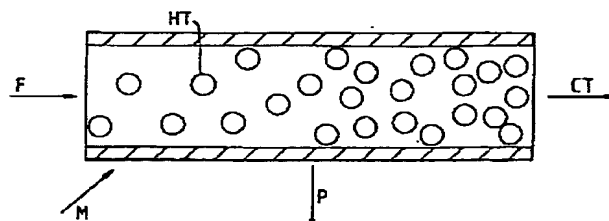
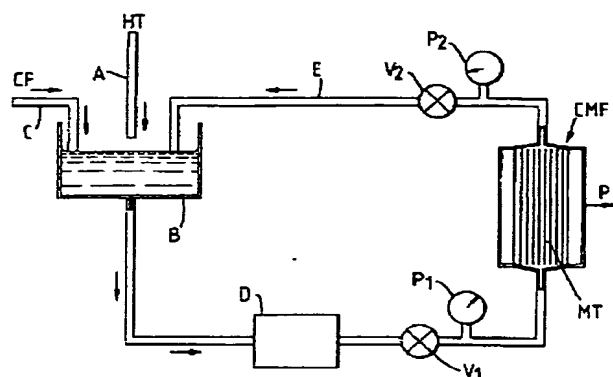
物質の粒状の染料に対する結合能を示すグラフである。

【図4】異なる粒度の、乾燥されていない及び乾燥された吸収能値のプロット図である。

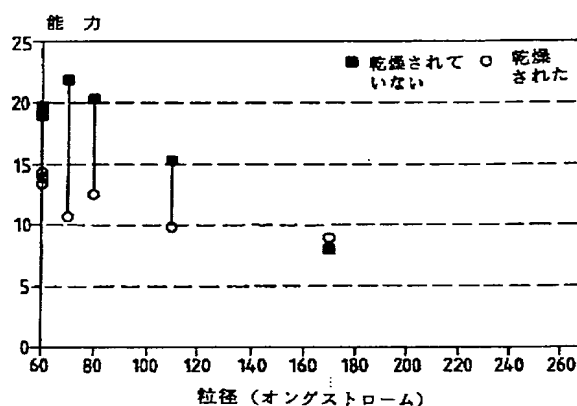
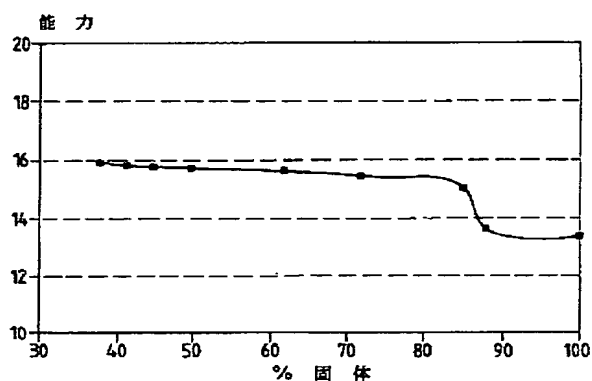
【符号の説明】

- A 反応器
- B 反応器
- C 管
- D ポンプ
- CF 排水供給液
- CMF クロスフロー薄膜フィルター
- MT 半透膜
- P₁ 圧力計
- P₂ 圧力計
- V₁ バルブ
- V₂ バルブ
- P 方向

【図 2】



【图 4】



(72)発明者 キース・ロバート・コケット
英国、チェショアー・ダブリューエイ4・
4ジェイエックス、プレストン・オン
ザ・ヒル、トンネル・エンド 6、ザ・コ
テージ

(72)発明者 マーチン・コンキャノン
英国、ウィラル・エル48・9ワイディー、
ウエスト・カービー、グランジ・ファー
ム・クレセント 35

(72)発明者 ロバート・マクダネル・ハンター
英国、チェショアー・ダブリューエイ14・
2ティーエイチ、ボーデン、エルコー・ロ
ード、ザ・ハイブス（番地なし）

(72) 発明者	アンソニー・レオナード・ロベル
	英国、ウェールズ、クルウィード、パンティムウィーン、セフン・パイチャン・ファーム（番地なし）
(72) 発明者	アンソニー・ノック
	英国、チェショアー・ダブリューエイ 2・9 ティーキュー、ウォーリントン、ファーンヘッド、アビーモア・ドライブ 61
(72) 発明者	モーリス・ウェブ
	英国、チェショアー・シーエイチ 3・5 エルディー、チェスター、ピカーズ・クロス、グリーン・レーン 117
(72) 発明者	ロドリック・テレンス・ワーレー
	英国、マーシーサイド・エル45・0エルゼット、ワーラシー、ニュー・ブライトン、ノース・ドライブ 1

THIS PAGE BLANK (USPTO)